Über Analoga des Triphenylmethyls in der Biphenylreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Juli 1910

von

Tobias Friedrich Weickel
aus Worms.

MÜNCHEN
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1910.

Über Analoga des Triphenylmethyls in der Biphenylreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig Maximilians-Universität zu München

AGAD.
LUBBAT.
BIBL.

vorgelegt im Juli 1910

von

Tobias Friedrich Weickel
aus Worms.

MÜNCHEN
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1910.

Meinen Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Dr. W. Schlenk, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545824_0067

Inhalt.

Seite

I. Einleitung 9

II. Allgemeiner Teil.

Geschichtlicher Überblick über die Streitfrage um die Konstitution des Triphenylmethyls 11

III. Spezieller Teil 19

1. Tribiphenylmethyl 20
2. Dibiphenylmonophenylmethyl 25
3. Monobiphenyldiphenylmethyl 26
4. Die Triarylchlormethane und flüssiges Schwefeldioxyd . . 29
5. Die Triarylmethyle und flüssiges Schwefeldioxyd 30
6. Einfluſs von Chlorwasserstoff auf die Triarylmethyle . . . 30
7. Konstitution der Triarylmethyle 33

IV. Präparatives und Analytisches 39

1. Die p-phenylsubstituierten Triphenyl-Karbinole und ihre Chloride 39
   a) Monobiphenyldiphenylkarbinol 39
   b) Monobiphenyldiphenylchlormethan 40
   c) Dibiphenylmonophenylkarbinol 41
   d) Dibiphenylmonophenylchlormethan 42
   e) Tribiphenylkarbinol 42
   f) Tribiphenylchlormethan 43
7. Amidobiphenyl, Jodbiphenyl, Biphenylkarbonsäure, Biphenylkarbonsäuremethylester 44
8. Monobiphenyldiphenylmethan 45
9. Diphenylmonophenylmethan 46
10. Monobiphenyldiphenylmethylsuperoxyd 46
11. Tribiphenylmethylsuperoxyd 47
12. Triphenylmethyl 47

I. Einleitung.

Noch gegen Ende des vorigen Jahrhunderts war es eine von den meisten Chemikern geteilte Annahme, dafs die Affinität des Kohlenstoffs sich stets in vier getrennten und untereinander gleichen Einzelkräften äufsert. Die Richtung dieser Bindungseinheiten im Raume dachte man vom Mittelpunkt eines regulären Tetraeders nach dessen vier Ecken gehend. Wohl wurden durch diese Hypothese der Strukturchemie wichtige Dienste geleistet und es konnten mit ihrer Hilfe die meisten Erscheinungen auf dem Gebiet der organischen Chemie erklärt werden, die Schwierigkeiten jedoch, die sich bei konsequenter Durchführung einer solchen Auffassung ergeben mufsten, verkannte man nicht und namhafte Forscher traten ihr entgegen. A. Claus[1]) sagte im Jahre 1881: „Wenn ein mehrwertiges Atom sich mit mehreren anderen Atomen chemisch verbunden hat, so können wir uns das so erklären, dafs die Anziehungskraft des ersteren in einzelnen Teilen — Funktionsteilen — wirkt. Diese Funktionsteile sind aber nicht a priori gegeben und ihren Gröfsenbeziehungen nach von vornherein festgelegt, sondern sie sind für jeden einzelnen Fall erst gebildet, in verschiedenen Fällen verschieden und erst durch die Natur der gebundenen Atome in ihren Gröfsenverhältnissen bestimmt."

Der Kampf gegen das Dogma der konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffs nahm erst eine bestimmte Form an durch das Vorgehen Nefs[2]). Dieser Forscher trat im Jahre 1892 mit Arbeiten

1) Ber. d. d. chem. Ges. 14, 432 (1881).
2) Liebigs Annalen 270, 267; 280, 291; 298, 202.

hervor, in denen er an der Hand reichhaltigen Materials nachwies, dafs der Kohlenstoff in vielen seiner Verbindungen als zweiwertiges Element angesehen werden mufs.

Trotzdem nun die Existenz von zweiwertigem Kohlenstoff neben vierwertigem als eine nicht abzuleugnende Tatsache erkannt war, begegnete doch die Behauptung Gombergs, in einer von ihm dargestellten und „Triphenylmethyl“[3]) genannten Verbindung dreiwertigen Kohlenstoff vorliegen zu haben, erheblichem Widerstand. Als erschwerendes Moment für die richtige Beurteilung der Natur des „Triphenylmethyls“ trat von Anfang an der Umstand hinzu, dafs nach den Molekulargewichtsbestimmungen die fragliche Verbindung in Lösung nicht als monomolekulares Radikal, sondern als ein Körper vom doppelten Molekulargewicht vorhanden ist.

---

3) Ber. 33, 3150 (1900); 34, 2726 (1901); 35, 1822, 2397, 3914 (1902); 36, 376, 3927 (1903); 37, 1626, 2033, 3538 (1904); 38, 1333, 2447 (1905); 39, 1461, 2957, 3274 (1906); 40, 1847 (1907); 42, 406 (1909).

II. Allgemeiner Teil.

Geschichtlicher Überblick über die Streitfrage um die Konstitution des Triphenyls.

Die vorliegende Arbeit, die in der Absicht ausgeführt wurde, zur Kenntnis der Natur des Triphenylmethyls neues Material herbeizuschaffen, hat einige wichtige Resultate ergeben, die es erlauben, die Frage nach der Konstitution dieses Kohlenwasserstoffes von neuen Gesichtspunkten aus zu betrachten.

Der Mitteilung dieser experimentellen Ergebnisse möchte ich eine kurze Schilderung der wichtigsten Reaktionen des Triphenylmethyls und die Wiedergabe der Meinungen der kompetenten Forscher auf diesem Gebiet verausschicken:

Im Jahre 1900 erhielt Gomberg[4]) bei der Einwirkung von molekularem Silber auf Triphenylchlormethan unter Luftabschlufs einen Körper, der in seinen Reaktionen ein solch abnormes Verhalten zeigte, wie es dem zu erwartenden Hexaphenyläthan nicht zukommen konnte. Die betreffende Verbindung, ein Kohlenwasserstoff, ist im festen Zustand farblos, geht aber mit gelber Farbe in Lösung und zeigt hier einen stark ungesättigten Charakter. Ihre Lösung absorbiert mit Begierde Sauerstoff, wobei Entfärbung eintritt unter Abscheidung einer Sauerstoffverbindung von der peroxydartigen Zusammensetzung:

$$(C_6H_5)_3C.O.O.C(C_6H_5)_3.$$

4) Ber. 30, 3150 (1900).

Im festen Zustand zeigt der Körper gröfsere Beständigkeit und seine vollständige Zersetzung durch den Luftsauerstoff dauert sehr lange Zeit, da die auf der Oberfläche der Kristalle sich zunächst bildenden Zersetzungsprodukte das Innere vor weiterer Einwirkung schützen. In Lösung addiert die Verbindung die Halogene, besonders glatt Jod, sehr leicht, und es bilden sich die Triphenylmethylhalogenide. Äther und verschiedene Ester, Nitrile, Benzol, einige Kohlenwasserstoffe der Paraffin- und Olefinreihe lagern sich der Verbindung zu leicht dissoziierenden Molekülverbindungen an.

Dies ungesättigte Verhalten veranlafste Gomberg zunächst anzunehmen, dafs die Vereinigung der primär entstehenden Radikale $(C_6H_5)_3C$ zum Hexaphenyläthan nicht stattfindet, dafs demnach ein freies Radikal und somit ein Fall von dreiwertigem Kohlenstoff vorliegt. Eine Reihe sehr sorgfältig ausgeführter Molekulargewichtsbestimmungen zeigte jedoch, dafs dem Körper gerade die doppelte Molekularformel gegeben werden mufs. Gomberg konnte sich trotzdem nicht entschliefsen, seine ursprüngliche Auffassung zu verlassen und erklärte das doppelte Molekulargewicht mit der Annahme einer besonderen Bindung zwischen den beiden Resten. Es sollte eine Assoziationsbindung sein analoger Art, wie diejenige mancher aliphatischer Nitrosoverbindungen.

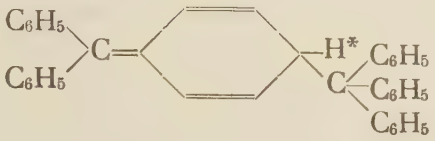
Eine eigentümliche Umwandlung erleidet Triphenylmethyl, wenn in seine Lösung ein wenig Chlorwasserstoff eingeleitet wird, es tritt nach einiger Zeit Entfärbung ein und in nahezu quantitativer Ausbeute resultiert ein gesättigter Kohlenwasserstoff, den Tschitschibabin[5]) als Pentaphenylparaxylol identifizierte:

und dem er den Namen „Benzhydryltetraphenylmethan“ gab.

Inzwischen waren von verschiedenen Seiten Vorschläge gemacht worden, dem Triphenylmethyl eine chinoide Formel zu geben, einerseits in dem Bestreben, für den dimolekularen Zustand einen präzisen Ausdruck zu finden, der es erlaubte, ohne Zuhilfenahme neuer Hypothesen, insbesondere derjenigen eines dreiwertigen Kohlenstoffs, die aufsergewöhnliche Reaktionsfähigkeit zu erklären;

5) Ber. 41, 2421 (1908).

andrerseits sollte die Analogie mit den chinoid gebauten Triphenylmethanfarbstoffen das Gefärbtsein deuten. Am meisten Beifall fand, wenigstens bei den Forschern, die die Frage in der Literatur diskutierten, eine Formel, die Jacobson[6]) vorschlug:



Durch Wanderung des chinoid gebundenen Wasserstoffatoms (H*) sollte der Kohlenwasserstoff Tschitschibabins entstehen infolge einer, auch bei den ähnlich gebauten Chinolen vorhandenen Tendenz des chinoiden Ringes in den aromatischen Zustand überzugehen.

Gomberg sprach dieser Formel eine grofse Wahrscheinlichkeit zu und seine zuletzt geäufserten Anschauungen[7]) basieren auf der Grundidee der Jacobsonschen Formulierung.

Unmittelbar nach Gombergs Entdeckung wiesen Kehrmann und Wentzel[8]) auf Erscheinungen hin, die bald von fast allen Forschern in einen engen Zusammenhang mit der Frage nach der Konstitution des Triphenylmethyls gebracht wurden: Das farblose Triphenylmethylchlorid entwickelt beim Übergiefsen mit konzentrierter Schwefelsäure Chlorwasserstoff, genau wie Kochsalz, und es entsteht eine goldgelbe Lösung. Mit derselben Farbe geht das ebenfalls farblose Triphenylkarbinol in der Säure in Lösung. Beim Verdünnen dieser Lösungen mit Wasser verschwindet die gelbe Farbe wieder und reines Triphenylkarbinol fällt aus. Wären die Reaktionen analog wie bei Kochsalz bzw. Natriumhydroxyd verlaufen, so hätte man zu formulieren:

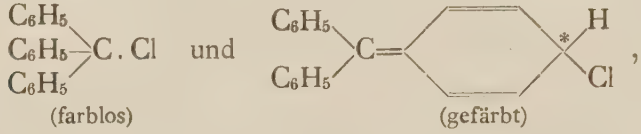
$$(C_6H_5)_3CCl + H_2SO_4 = (C_6H_5)_3C \cdot OSO_3H + HCl$$

$$(C_6H_5)_3COH + H_2SO_4 = (C_6H_5)_3C \cdot OSO_3H + H_2O.$$

Nun sind aber das Chlorid und das Karbinol farblos und das Sulfat ist intensiv gelb gefärbt. Dies brachte das oben für das Sulfat ge-

6) Ber. 38, 196 (1905).
7) Ber. 40, 1881 (1907).
8) Ber. 34, 3815 (1901).

gebene Formelbild nicht zum Ausdruck. Triphenylchlormethan bildet aufserdem gefärbte Doppelsalze mit $AlCl_3$[9]), $FeCl_3$[10]), $SnCl_4$[11]) und anderen Halogenmetallen. Den Übergang der farblosen Verbindungen in die gefärbten Salze bzw. Doppelsalze erklärten Kehrmann und Wentzel mit der Annahme von Tautomerie. Triphenylchlormethan existiere in zwei desmotropen Formen:



(farblos) (gefärbt)

das mit * bezeichnete Kohlenstoffatom fungiere als basisches Element und die gefärbten Salze seien Derivate der chinoiden Modifikation.

v. Baeyer und Villiger[12]) traten dieser Ansicht entgegen und unterzogen sie einer kritischen Prüfung: Die chinoid gebauten Doppelsalze hätten wie andere Chinone gegen Oxydations- und Reduktionsmittel reaktionsfähiger sein müssen, dies war aber keineswegs der Fall, es zeigten die gelben Substanzen sich ebenso widerstandsfähig, wie das farblose Ausgangsmaterial. v. Baeyer und Villiger kamen daher zu dem Schlufs, „dafs das an und für sich esterartige Triphenylchlormethan durch die Verbindung mit einem negativen Chlorid ohne Verschiebung der Bindungen in ein Salz übergeht". v. Baeyer hatte beim Studium anderer Körperklassen[13]) schon gefunden, dafs das Zustandekommen einer salzartigen Bindung allein die Ursache der Farbe sein kann, ohne dafs der farbtragende Komplex eine strukturelle Veränderung erleidet, die, wie etwa die chinoide Umlagerung, in Formeln ausgedrückt werden könne. Für diese Eigenschaft schuf v. Baeyer den Namen „Halochromie" und nannte die salzartige Bindung am Kohlenstoff „Carboniumvalenz". Beim Triphenylkarbinol sollte demgemäfs das Zentralkohlenstoffatom befähigt sein, die Carboniumvalenz zu bilden und die Ursache der Farbe sei „Halochromie". Es gelang v. Baeyer, einen fundamen-

9) Morris und Sanders, Am. chem. Journ. 25, 54 (1901).
10) Gomberg, Journ. Amer. chem. Soc. 23, 496 (1901).
11) Kehrmann, Ber. 34, 3818 (1901).
12) Ber. 35, 1195 (1902).
13) Ber. 35, 1189 (1902).

talen Beweis[14]) dafür zu erbringen, dafs im Triphenylkarbinol das Zentralkohlenstoffatom der Träger basischer Eigenschaften ist und dafs bei der Salzbildung, also beim Übergang des Triphenylmethylrestes in den gefärbten Zustand eine chinoide Umlagerung höchst unwahrscheinlich ist:

Da das Triphenylkarbinol nur schwach basische Eigenschaften besitzt, d. h. nur mit sehr konzentrierten Säuren Salze zu bilden vermag, versuchte v. Baeyer die Basizität durch Einführung von Metoxygruppen zu erhöhen und kam hierbei zu höchst wichtigen Resultaten: Das Trianisylkarbinol bildet schon mit verdünnten Säuren Salze und die Basizität wächst mit der Zahl der eingeführten Metoxygruppen und zwar im Verhältnis der Potenzen dieser Zahl. Eine solche Gesetzmäfsigkeit schliefst die besondere Funktion eines der drei Kerne infolge einer chinoiden Umlagerung aus, wenn solches der Fall wäre, könnte nicht jede hinzutretende Metoxygruppe die gleiche graduelle Steigerung der Basizität hervorrufen.

Da gewisse farblose Verbindungen des Triphenylmethyls, z. B. Triphenylmethylchlorid, sich in stark dissoziierenden Lösungsmitteln, wie flüssiges Schwefeldioxyd, mit gelber Farbe lösen und die Elektrizität leiten[15]), kam v. Baeyer, wie Gomberg und Walden, zu dem Schlufs, dafs dieselbe Verbindung in zwei Zuständen existieren müsse, einem gefärbten, ionisierten und einem farblosen nicht ionisierten. Während Gomberg die Verschiedenheit der beiden Zustände in einer tautomeren Umlagerung erblickt, schreibt v. Baeyer der Carboniumvalenz ionogenen Charakter zu: Im festen Zustand hat Triphenylmethylchlorid keine Carboniumvalenz, findet aber Doppelsalzbildung statt oder wird der Körper in Schwefeldioxyd gelöst, so wird die Carboniumvalenz erzeugt. v. Baeyer formuliert dies folgendermafsen:

$$(C_6H_5)_3C.Cl + SnCl_4 = (C_6H_5)_3C\sim Cl.SnCl_4^{16}).$$

Der Zickzackstrich markiert die ionogene (halochrome) Bindung. Demgemäfs ist nach v. Baeyer das Triphenylmethyl-Radikal ein

---

14) Ber. 35, 3013 ff. (1902).

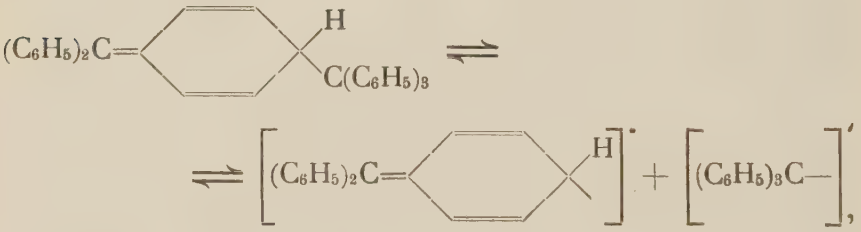
15) Gomberg, Ber. 35, 2018 (1902); Walden, Zeitschr. f. phys. Chemie 43, 385 (1903).

16) Ber. 38, 573 (1905).

zusammengesetztes Metallatom, das, wie die Atome wirklicher Metalle sowohl als elektrisch indifferentes Atom, wie auch als Ion auftreten kann.

Gomberg dagegen schloſs sich vollständig der bereits oben skizzierten Auffassung von Kehrmann an und übertrug seine Anschauungen über die Konstitution der gefärbten Karbinolsalze auf das Triphenylmethyl. Das gelöste Triphenylmethyl nimmt Gomberg nun im wahren Sinn dimolekular an und gibt ihm die von **Jacobson vorgeschlagene Formel:**

Da nun nach Walden auch Lösungen von Triphenylmethyl in flüssigem Schwefeldioxyd eine erhebliche Leitfähigkeit haben, erklärt dies Gomberg mit der Annahme einer Ionisierung, welche der Körper von der Formel Jacobsons erleide, unter Zerfall in ein benzoides und ein chinoides Ion:



diese beiden Ionen sollten sich ihrerseits wieder in einem tautomeren Gleichgewicht befinden. Es war nun eine Erklärung nötig für die quantitative Bildung des Triphenylmethylsuperoxydes, des Triphenyljodmethans und aller der Verbindungen des Triphenylmethyls, die einen rein benzoid gebauten Rest: $(C_6H_5)_3C$ enthalten. Gomberg nimmt daher an, daſs die Ionenspaltung des Triphenylmethyls in allen Lösungsmitteln, nicht nur in Schwefeldioxyd stattfindet. Sie erreiche in Schwefeldioxyd einen meſsbaren Betrag, dagegen in Lösungsmitteln mit schwachem Ionisierungsvermögen sei die Zahl der Ionen so gering, daſs sie nicht durch Messung der Leitfähigkeit nachgewiesen werden könne. Das benzoide Ion allein reagiere mit dem Sauerstoff der Luft, mit Halogenen usw. und in demselben

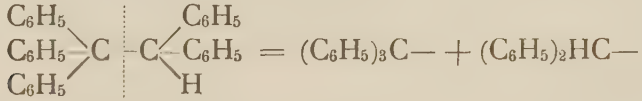
Verhältnis, wie durch diese Reaktionen das benzoide Ion aus der Lösung verschwinde, entstehe es durch Tautomerisation aufs neue, so daſs man schlieſslich nur Reaktionsprodukte benzoider Konstitution erhalte. Das Ergebnis der Reaktion wäre dann dasselbe, als ob nur benzoide Ionen in der Lösung gewesen wären. Im weiteren Verlauf seiner Auseinandersetzungen verwischt Gomberg allerdings den klaren Umriſs seiner „Ionotautomerie“ und läſst sie zum Teil wieder fallen, indem er von der Möglichkeit spricht, daſs die beiden Modifikationen des Triphenylmethyls, die er als Träger entgegengesetzter Ionenladungen ansieht, auch als freie, elektrisch neutrale Radikale existieren könnten und dann ebenfalls, wie die Ionen reaktionsfähig sein müſsten.

Hinsichtlich der Konstitution des festen farblosen Triphenylmethyls kommt Gomberg zu keiner Entscheidung. Den Vorschlag Tschitschibabins[17], es als Hexaphenyläthan aufzufassen, lehnt er auf das entschiedenste ab. Obwohl er selbst in Gemeinschaft mit Cone[18] gezeigt hatte, daſs das Pentaphenyläthan weniger stabil ist, wie die niedriger phenylierten Äthanabkömmlinge und sich beim Schmelzen zersetzt und obwohl Tschitschibabin[19] des weiteren nachgewiesen hatte, daſs diese Zersetzung auf eine Oxydation des Kohlenwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft zurückzuführen ist, dünkt Gomberg der Stabilitätsunterschied zu groſs, um die Annahme einer Analogie bei beiden Körpern zu rechtfertigen.

Tschitschibabin, der von vornherein überzeugt war, daſs das Triphenylmethyl das wahre Hexaphenyläthan darstelle und daſs das Pentaphenyläthan Übergangseigenschaften zwischen Hexaphenyläthan und dem stabilen Tetraphenyläthan haben müsse, konnte in der Tat, wie schon erwähnt, wurde, solche nachweisen: Unter Luftabschluſs schmilzt Pentaphenyläthan scharf bei 178—179°, wobei es vorher gelbe Farbe annimmt, dagegen bei Luftzutritt fängt die Substanz schon bei 160° zu schmelzen an. Mit benzolischer Salzsäure auf 150° erhitzt, erleidet der Körper eine völlige Umwandlung und Tschitschibabin fand unter den Reaktionsprodukten symmetrisches Tetraphenyläthan, Triphenylmethan und Triphenylchlormethan. Auf Grund dieser Beobachtungen erkennt Tschitschi-

17) Ber. 40, 367 (1907).
18) Ber. 39, 1468 (1906).
19) l. c.

babin dem Triphenylmethyl die Formel des Hexaphenyläthans zu und erblickt den Grund der Reaktionsfähigkeit in der Neigung des Hexaphenyläthans, wegen der starken Häufung der Phenylgruppen sich zwischen den Äthankohlenstoffatomen zu spalten und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, völlig analog wie das Pentaphenyläthan bei 150°. Denn dieses liefert beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff Reaktionsprodukte, die aus den beiden Spaltungsstücken: Triphenylmethyl und Diphenylmethyl entstanden sein müssen:



$$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_2H = (C_6H_5)_3C- + (C_6H_5)_2HC-$$

Eine zweite Bildungsweise des Triphenylmethyls, die in guter Übereinstimmung mit der Auffassung des Triphenylmethyls als Hexaphenyläthan steht, fand Wieland[20]). Er erhielt das Triphenylmethyl durch Oxydation des symmetrischen Di-Triphenylmethyl-Hydrazins:

$$(C_6H_5)_3C—NH—NH—C(C_6H_5)_3.$$

Als er diese Verbindung mit Bromlauge behandelte, entstand unter Stickstoffentwicklung eine Lösung von Triphenylmethyl.

Ein schönes Experiment Schmidlins[21]) gestattet den Nachweis, dafs das Triphenylmethyl in seinen Lösungen in zwei Modifikationen vorhanden ist: Wird eine Lösung des Triphenylmethyls (in Benzol z. B.) mit Luft geschüttelt, so verschwindet die gelbe Farbe, kehrt jedoch nach kurzer Zeit wieder zurück; die Lösung läfst sich wiederholt entfärben, bis zu 25 Mal. Alsdann ist alles Triphenylmethyl in das Superoxyd übergeführt, das sich weifs und kristallinisch aus der Flüssigkeit abscheidet. Dieser Versuch zeigt aufserdem, dafs es die gelbe Modifikation des Triphenylmethyls ist, die mit dem Sauerstoff reagiert.

---

20) Ber. 42, 3020 (1909).
21) Ber. 41, 2471 (1908).

III. Spezieller Teil.

Nachdem im Vorhergehenden das Wesentliche aus der Geschichte des Triphenylmethyls mitgeteilt wurde, sollen im folgenden die Resultate meiner eigenen Arbeit über die Triphenylmethylfrage dargelegt und diskutiert werden.

Der Grundgedanke meiner Arbeit war der folgende: Das Triphenylmethyl verdankt seine merkwürdige Sonderstellung unter allen Kohlenwasserstoffen der Belastung eines Kohlenstoffatoms mit drei Phenylgruppen. Welche Eigenschaften werden die Analoga des Triphenylmethyls zeigen, die ich erhalte, wenn ich an Stelle je einer der drei Phenylgruppen die Biphenylgruppe einführe?

Zunächst wurden folgende Triarylkarbinolchloride dargestellt:

$(C_6H_5)_2 \diagdown$
$C_6H_5 . C_6H_4 \diagup C . Cl$, Diphenylmonobiphenylchlormethan

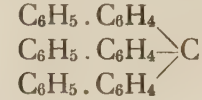
$C_6H_5 \diagdown$
$(C_6H_5 . C_6H_4) \diagup C . Cl$, Monophenyldibiphenylchlormethan

$(C_6H_5 . C_6H_4)_3 \equiv C . Cl$, Tribiphenylchlormethan.

Es war zu erwarten, daſs durch Kochen der Lösungen dieser Chloride mit molekularem Silber unter Luftabschluſs, in einer Kohlensäureatmosphäre, in einer, dem Gombergschen Vorgang analogen Weise die entsprechenden „Methyle“ entstehen muſsten. Diese Erwartung bestätigte sich.

Als interessantestes Glied dieser Reihe erwies sich das Tribiphenylmethyl, es ist nämlich in Lösung nur in einer einzigen, monomolekularen Modifikation vorhanden.

Tribiphenylmethyl:



Läfst man auf die benzolische Lösung von Tribiphenylchlormethan in einer Kohlensäureatmosphäre Zink oder molekulares Silber einwirken, so tritt, besonders in der Wärme, Reaktion ein, und die Flüssigkeit färbt sich schmutzig-violett. Bei Zutritt von Luft verschwindet diese Färbung sofort, und es scheidet sich ein weifses Kristallpulver aus, das nach Bildungsweise und Zusammensetzung zweifellos als Tribiphenylmethylperoxyd:

anzusprechen ist.

Das Auftreten dieses Superoxydes liefs wegen der vollkommenen Analogie der Verhältnisse mit denen beim „Triphenylmethyl" den sicheren Schlufs zu, dafs die erwähnte violette Lösung das „Tribiphenylmethyl" enthielt. Das Isolieren dieses Körpers bereitete zunächst erhebliche Schwierigkeiten, denn beim Einengen der Lösung erhielt ich stets nur harzige, unreine Produkte. Endlich fand ich in der Kupferbronze (Naturkupfer C) ein Mittel, welches eine leichte und sichere Darstellung von vollkommen reinem Tribiphenylmethyl ermöglicht.

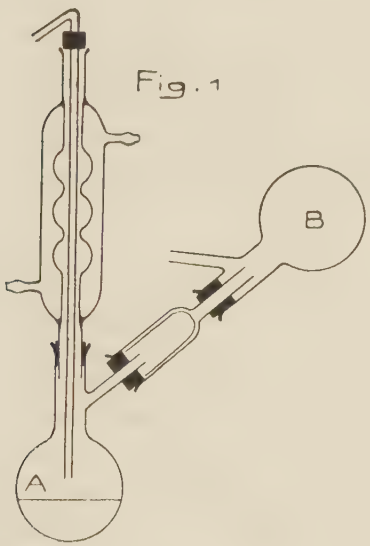
Zur Darstellung der Verbindung bediente ich mich mit geringfügigen Abänderungen der sehr zweckmäfsigen Apparatur, wie sie von Schmidlin[22]) zur Darstellung von Triphenylmethyl empfohlen wurde. (Siehe Fig. 1.) In das Kölbchen, das bei meinen Versuchen einen Rauminhalt von 120 ccm besitzt, werden 2 g Tribiphenylchlormethan und 5 g Kupferbronze gebracht. Die Luft wird aus dem

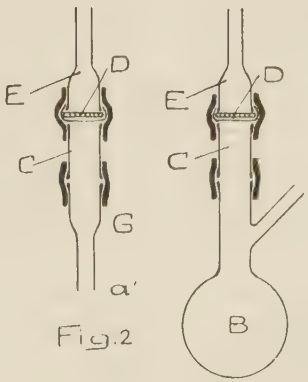
---

22) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 41 S. 423.

Apparat durch Einleiten von vollkommen sauerstoffreiem Kohlendioxyd verdrängt, und auch fernerhin während der Dauer des Versuches durch einen mäfsig starken Strom von Kohlendioxyd, der durch den Apparat geleitet wird, ferngehalten. Dann werden von oben durch das Kühlrohr 50 ccm trockenes, thiophenfreies Benzol zugegossen, wobei das seitliche Ansatzrohr des Kölbchens mit einem Stopfen verschlossen bleibt.

Das Kupferpulver wirkt erst in der Wärme, dann aber sehr prompt, auf das gelöste Tribiphenylchlormethan ein. Die benzolische Lösung wird nun auf einem Drahtnetz zum Sieden erhitzt, wobei sie





stets anfangs eine blaugrüne Färbung annimmt, mit zunehmendem Gehalt an entstandenem Tribiphenylmethyl aber in der Durchsicht ausgesprochen violettrot, zuletzt geradezu violettschwarz wird. In ganz dünner Schicht zeigt sie auch dann noch die grünliche Komplementärfarbe. Nach 20—25 Minuten wird die Lösung durch ein Soxhletfilter aus gehärtetem Filtrierpapier in das (vorher sorgfältig mit Kohlensäure gefüllte) Kölbchen B (vergl. die oben zitierte Abbildung) filtriert, ein Kohlensäurestrom an das seitliche Ansatzrohr von Kölbchen B angesetzt und nun Kölbchen A und Filtriervorrichtung entfernt. Man setzt nun auf Kölbchen B einen Stopfen mit Gasableitungsrohr und dampft unter beständigem Durchleiten von

Kohlensäure die benzolische Lösung auf dem Wasserbad ein. Läfst man die auf etwa 5 ccm eingeengte Lösung erkalten, so erstarrt sie zu einem Brei von schönen schwarzen Kristallnadeln. Da die Substanz in dieser Form nur schwer auf ein Filter gebracht werden kann, so ist es zweckmäfsig, nur bis zu einem Volumen von etwa 15 ccm einzudampfen und dann etwa 50 ccm trockenes Gasolin zuzusetzen. Das Tribiphenylmethyl ist in Gasolin nur wenig löslich und scheidet sich körnig-kristallinisch (grünschwarz) aus. Nach dem Gasolinzusatz wird das Kölbchen noch eine Viertelstunde in Eiswasser stehen gelassen und auf die in obenstehender Abbildung Fig. 2 wiedergegebene Filtriervorrichtung filtriert.

Diese Filtriervorrichtung besteht aus einem 5 cm hohen Glaszylinder C und einem kurzen Vorstofs E, zwischen welche ein Filtrierplättchen D und ein Papierfilter in der aus der Figur ersichtlichen Weise mit Gummischlauch eingeklemmt sind. Diese Vorrichtung wird mit einem Stückchen Schlauch an das Kölbchen B luftdicht angeschlossen. Zum Auffangen des Filtrates dient eine Sangflasche, die mit E verbunden wird.

Ist die Flüssigkeit vom Filter ganz abgetropft, so entfernt man die Saugflasche und setzt an ihrer Stelle einen Kohlensäurestrom an den Vorstofs E an; dann wird auch der Kolben B entfernt und an seine Stelle ein kurzer Vorstofs G angebracht. Um das auf dem Filter befindliche Tribiphenylmethyl zu trocknen, bringt man die ganze Vorrichtung unter fortgesetztem Durchleiten von Kohlensäure dreiviertel Stunden lang in ein Luftbad von 100—105°, wobei das anfangs graphitartig schwarze Produkt (wohl infolge fortschreitender Assoziation der Moleküle) langsam heller wird. Ausbeute etwa 1,4 g aus 2 g Chlorid. Analyse:

I. 0,1087 g gaben 0,3739 g CO_2 und 0,0598 g H_2O.
II. 0,1143 g gaben 0,3940 g CO_2 und 0,0619 g H_2O.

Ber. für $C_{37}H_{27}$:	Gef. I.:	II.:
C 94,23	93,81	94,01
H 5,77	6,09	6,01.

Die Verbindung ist sehr schwer verbrennlich. Zur Analyse mufste, wie bei den meisten Biphenylderivaten mit Bleichromat und im Sauerstoffstrom verbrannt werden.

In ganz trockenem Zustand ist das frisch dargestellte Tribiphenylmethyl ein lockeres Kristallpulver, das in der Farbe pulvrigem,

durch Verbrennen von Ammoniumdichromat erhaltenem Chromoxyd gleicht. Es schmilzt unter Kohlensäure im geschlossenen Röhrchen bei 186° zu einer dunklen Masse zusammen. In den gewöhnlich gebrauchten organischen Lösungsmitteln ist es mehr oder weniger löslich; die Lösungen sind in der Durchsicht alle tiefviolettrot, in ganz dünner Schicht aber grünlich. In flüssigem Schwefeldioxyd löst sich das „Methyl" mit der leuchtenden, intensiv violetten Farbe, die das Tribiphenylkarbinol in Eisessig-Schwefelsäure und das Tribiphenylchlormethan in flüssigem Schwefeldioxyd besitzt.

In Lösung wie auch in fester Form ist die Verbindung ganz ungemein empfindlich gegen Luftsauerstoff, der sie fast momentan in das schwer lösliche, farblose Superoxyd verwandelt. Ganz wesentlich unterscheidet sich das Tribiphenylmethyl vom Triphenylmethyl darin, dafs nach der vollständigen Entfärbung der Lösung mit möglichst wenig Sauerstoff die violette Farbe niemals (auch nicht spurenweise) wiederkehrt, wie das bei der gelben Lösung des Triphenylmethyls wegen des zwischen der gefärbten und der ungefärbten Modifikation herrschenden Gleichgewichts stets der Fall ist. Tribiphenylmethyl existiert also nur in einer Modifikation, welche intensiv gefärbt ist und mit dem Sauerstoff der Luft reagiert. Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben nun, dafs das Tribiphenylmethyl sich in vollkommen monomolekularem Zustand in Lösung befindet. Es mufs also die monomolekulare Form die gefärbte Modifikation darstellen. Molekulargewichtsbestimmungen:

Angewandte Substanz	Lösungsmittel	Gefrierpunktsdepression	Mol-Gew. ($C_{37}H_{27}$)	
			Gef.	Ber.
0,7822 g	22,686 g Benzol	0,365°	472	471
0,5291 g	22,674 g „	0,268°	435	
0,3620 g	24,926 g „	0,149°	487	

(Zu diesen Bestimmungen dienten drei verschiedene, frisch dargestellte Präparate.)

Diese Bestimmungen wurden in einer Stickstoffatmosphäre mit Hilfe der mit elektromagnetischer Rührung versehenen Modifikation

des Beckmannschen Apparates[23]) ausgeführt. Nachdem das Lösungsmittel (Benzol) ins Gefrierrohr gebracht und gewogen war, wurde die Luft durch Einleiten von trockenem, absolut sauerstofffreiem Stickstoff aus dem Gefäfs verdrängt und letzteres mit einem sehr exakt eingeschliffenen, schwach gefetteten Glasstopfen verschlossen. Darauf wurde der Gefrierpunkt des reinen unter Stickstoffatmosphäre stehenden Benzols bestimmt. Zur Einführung des Tribiphenylmethyls bediente ich mich eines Wägeröhrchens, dessen

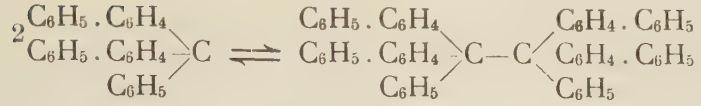
Form aus vorstehender Abbildung, Fig. 3, ersichtlich ist. Dasselbe wurde mit einem Stückchen Schlauch an den Vorstofs G (Fig. 2) a auf a′ angeschlossen und, nachdem es vollständig mit Kohlensäure gefüllt war, durch Stürzen des Filtrierapparates und vorsichtiges Klopfen mit der Substanz beschickt, wobei ständig ein mäfsig rascher Strom von Kohlensäure durch den Apparat geleitet wurde. Nachdem auch an das Röhrchen bei b ein Stückchen Schlauch angesetzt war, wurde schliefslich das Wägeröhrchen durch zwei Quetschhähne (bei a und b) verschlossen. Da bei der Molekulargewichtsbestimmung die Gegenwart von Kohlensäure zu vermeiden ist[24]), wurde dieses Gas aus dem Röhrchen durch einen Stickstoffstrom verdrängt und dann das Gewicht des gefüllten, verschlossenen Wägeröhrchens bestimmt. Die Einführung der Substanz in das Gefrierrohr, das vorher neuerdings mit Stickstoff gefüllt wurde, geschah durch a, wobei gleichzeitig von b aus Stickstoff durch das Röhrchen geleitet wurde. Die Bestimmung des Gefrierpunktes wurde dann wiederum im vollkommen geschlossenen Apparat ausgeführt.

Wie zu erwarten war, zeigen die beiden niedriger phenylierten Analoga des Tribiphenylmethyls Übergangseigenschaften zwischen diesem und dem Triphenylmethyl. Wie das letztere befinden sie sich in Lösung in einem Gleichgewichtszustande zwischen farbloser und gefärbter Modifikation. Beim

---

23) E. Beckmann, Z. phys. Chem. 44, 174 (1903).
24) Vergl. Gomberg und Cone, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2037 (1904).

Dibiphenylmonophenylmethyl:



überwiegt das Gleichgewicht noch stark zugunsten der gefärbten, monomolekularen Modifikation. Die Darstellungsweise dieses Körpers ist vollständig der beim Tribiphenylmethyl beschriebenen entsprechend. Wird die heifse benzolische Lösung, die eine rein rote Farbe besitzt, nach dem Einengen mit dem gleichen Volumen an warmem Gasolin versetzt, so kristallisiert beim Abkühlen die Verbindung in Form zentrisch angeordneter Nadeln aus. Die Kristalle zeigen nach dem Abfiltrieren und Trocknen in der Kohlensäureatmosphäre eine ähnliche grünliche Farbe wie das Tribiphenylmethyl, jedoch weit heller, und beim Zerkleinern erhält man ein fast rein weifses Pulver. Da die Substanz in dieser Form bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol sehr langsam löslich ist und da es für die Molekulargewichtsbestimmung wünschenswert ist, den Lösungsvorgang zu beschleunigen, ist folgende Abscheidungsmethode zweckdienlicher: Die konzentrierte Lösung in Benzol wird in Eis gestellt, bis sie vollständig gefroren ist, dabei mufs natürlich durch beständiges Überleiten von Kohlensäure die Luft vollkommen ferngehalten werden. Beim Zerstofsen des festen Benzols mit einem Glasstab fängt die durchsichtige Kristallmasse bald an, sich zu trüben, da sich nun das Phenyldibiphenylmethyl in Form eines äufserst feinen, weifsen Pulvers abscheidet. Die beim Wiederauftauen des Benzols bei Zimmertemperatur resultierende breiige Masse wird auf das beim Tribiphenylmethyl beschriebene Filter gebracht, vorsichtig abgesaugt und mit luftfreiem, trockenem Äther gewaschen. Der Körper stellt nach dem Trocknen nun ein staubartig feines, rein weifses Pulver dar, das sich in warmem Benzol sofort mit einer rein roten intensiven Farbe löst. Beim Auflösen in möglichst kaltem Benzol kann man gut beobachten, wie die Substanz zunächst eine farblose Lösung gibt, die erst nach einigen Sekunden sich rot färbt.

Im festen Zustand ist die Verbindung bei Ausschlufs von Sauerstoff sehr beständig. Das weifse Präparat nimmt wohl nach einigen Tagen eine schwach gelbe Farbe an, was wohl auf eine oberflächliche Zersetzung durch Spuren von Sauerstoff zurückzuführen ist, der sich nicht absolut ausschliefsen läfst. Die Substanz hat noch

nach Wochen und Monaten die Fähigkeit, sich rot zu lösen und das charakteristische Superoxyd zu liefern.

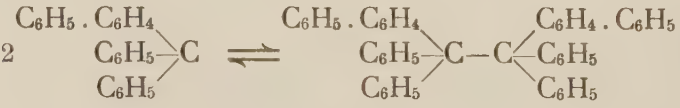
Molekulargewichtsbestimmung:

Angewandte Substanz	Lösungsmittel	Gefrierpunkts-depression	Mol.-Gew. ($C_{31}H_{23}$)	
			Gef.	Ber.
0,2017 g	25,79 g Nitrobenzol	0,115°	476	395
0,2984 g	19,92 g Benzol	0,157°	477	
0,3394 g	18,64 g „	0,206°	442	

Diese Bestimmungen zeigen, dafs im gefrierenden Benzol bzw. Nitrobenzol etwa 80% des Kohlenwasserstoffs dissoziiert sind. Damit steht in vollkommener Übereinstimmung die Erscheinung, die man beim Entfärben seiner Lösung mit Luft beobachtet: Mit möglichst wenig Luft geschüttelt, verschwindet die rote Farbe und kehrt nach einigen Sekunden zurück. Ein zweites Mal entfärbt, nimmt die Lösung nur mehr ganz schwach die rote Färbung wieder an und fast alles „Methyl" ist nun in Superoxyd übergeführt, denn nach einem nochmaligen Schütteln mit Luft tritt keine Farbe mehr auf.

Da es mir unter keinen Bedingungen gelungen ist, das fehlende Glied der Reihe vom Triphenylmethyl bis zum Tribiphenylmethyl, das Monobiphenyldiphenylmethyl kristallisiert zu erhalten, kann ich nur an dem Vorgang des Entfärbens und Wiederauftretens der Farbe seiner Lösung ungefähr den Bestand an gefärbter und farbloser Modifikation ermitteln.

Für die Lösung dieses Kohlenwasserstoffs gilt auch das Gleichgewichtsschema:

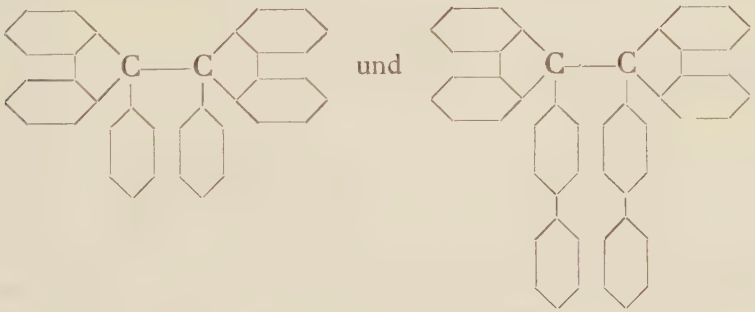


Die Lösung hat eine gelbrote Farbe und kann bis zu 15 Mal mit Luft entfärbt werden, eine solche vom Triphenylmethyl jedoch 20—25 mal. Dieses ist nach Gombergs Molekulargewichtsbestimmungen fast vollständig dimolekular. Da sich nun die Lösung des oben beschriebenen, zu 80% dissoziierten Methyls nur zweimal

entfärben läfst, so mufs das fehlende Glied der Reihe hinsichtlich seiner Dissoziation weit näher dem fast dimolekularen Triphenylmethyl als seinem nächst höheren Homologen stehen. Schätzungsweise dürfte der gesuchte Dissoziationsgrad einem Gleichgewichtszustand zwischen 90% dimolekularer, farbloser und 10% monomolekularer, gefärbter Form entsprechen. Beim Triphenylmethyl sind sicher nur wenige Prozente im dissoziierten Zustand und die Molekulargewichtsbestimmung allein kann hierüber keinen Aufschluſs geben.

Diese Verhältnisse zeigen, wie mit der Zahl der eingeführten Biphenylgruppen die Dissoziationskraft der „Methyle“ wächst.

Daſs nicht sogenannte „sterische Hinderungen“ die Ursache der Dissoziation sind, zeigen zwei von Schlenk und Herzenstein[25]) beschriebene Verbindungen, welche der Klasse der Hexaaryläthane angehören, das Di-Diphenylen-Di-Phenyl-Äthan und das Di-Diphenylen-Di-Biphenyl-Äthan:



Diese beiden Körper, die sich vom Hexaphenyläthan (Triphenylmethyl) bzw. von seinem di-phenylsubstituierten Homologen durch eine Bindung zwischen je zwei Paaren von Orto-Stellen der Phenylgruppen unterscheiden, haben bei gewöhnlicher Temperatur fast gar kein Dissoziationsvermögen. Dieses macht sich wohl bei erhöhter Temperatur bemerkbar, wo auch diese Äthanderivate „Methyl-ähnliche“ Eigenschaften bekommen. In siedendem Anisol z. B. erfolgt eine Spaltung der beiden Äthankohlenstoffatome und es findet dann Addition von Jod statt, eine Reaktion, die für das Triphenylmethyl bei 0° charakteristisch ist. Auch Sauerstoff wird unter

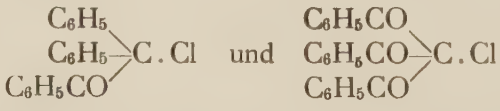
25) Ann. d. Chemie 372, 21 (1910); Ber. 43, 1753 (1910).

gewissen Bedingungen addiert, wobei die Analoga des ebenfalls für Triphenylmethyl charakteristischen Superoxydes entstehen. Obwohl die Häufung der Phenyl- bzw. Biphenylgruppen bei diesen Hexaaryläthanen eine ebenso grofse ist, wie beim Triphenylmethyl bzw. beim Monobiphenyldiphenylmethyl stehen diese Verbindungen weit näher dem oben angeführten Pentaphenyläthan, als den schon bei sehr tiefer Tempeartur dissoziierenden „Methylen".

Werner[26]) hat nachgewiesen, dafs es nicht die „Negativität" der Phenylgruppen ist, die dem Zentralkohlenstoffatom des Triphenylmethyls und seiner Derivate die abnormen Eigenschaften verleiht. Nach Werner ist die Ursache der Dissoziation der Hexaaryläthane die gleiche, der auch das Chloratom des Triphenylmethylchlorids seine ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit verdankt. Und zwar ist sie nach der Ansicht dieses Forschers lediglich in der starken Inanspruchnahme der Affinität des Zentralkohlenstoffatoms durch die drei Phenylgruppen zu suchen. Triphenylchlormethan setzt sich mit Alkohol glatt um und liefert den Äthyläther:

$$(C_6H_5)_3C.O.C_2H_5.$$

Werner untersuchte nun die Verbindungen:



auf ihre Fähigkeit, das Chlor gegen die Gruppe: $.OC_2H_5$ auszutauschen. Während die erstere Verbindung noch ebenso reaktionsfähig ist wie Triphenylchlormethan zeigt sich das Tri-Benzoyl-Chlormethan zum Austausch nicht mehr befähigt, obwohl die Benzoylgruppe stärker negativen Charakter wie die Phenylgruppe besitzt.

Von Werners Standpunkt liefs sich vorhersagen, dafs die Biphenylgruppe noch mehr Affinität beanspruchen würde wie die Phenylgruppe. Mithin hat die Wernersche Theorie „vom wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen"[27]) durch die oben mitgeteilten experimentellen Ergebnisse eine wesentliche Stütze erhalten. Mit dieser Theorie steht ferner in Übereinstimmung das

---

26) Ber. 39, 1282 (1906).
27) Ber. 39, 1278 (1906).

Verhalten der paraphenylsubstituierten Triphenylmethane gegenüber flüssigem Schwefeldioxyd.

Triphenylchlormethan, das sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit intensiv gelber Farbe löst und der Lösung elektrische Leitfähigkeit verleiht, hinterbleibt beim Abdunsten des Lösungsmittels in unveränderter Form. Dasselbe Verhalten zeigen noch das Monobiphenyl- und das Dibiphenylderivat. Auch diese Karbinolchloride geben stark gefärbte Lösungen, welche den Strom leiten. Das erstere löst sich orangefarben, das letztere rein rot, und beim Verdampfen des Schwefeldioxydes bleiben die reinen Ausgangsmaterialien zurück. Das Tribiphenylchlormethan jedoch, welches sich mit einer prächtig rot-violetten Farbe löst, ist befähigt, mit Schwefeldioxyd ein isolierbares Additionsprodukt zu geben, welches beim vorsichtigen Abdunstenlassen der schwefligen Säure in Form fuchsinartiger, stark metallisch glänzender Kristalle zurückbleibt. Nach der Analyse erwies sich diese Verbindung als

$$(C_6H_5 . C_6H_4)_3C . Cl + 4SO_2.$$

Analyse:

0,3794 g gaben 0,411 g $BaSO_4$, entspr. 0,1122 g SO_2.

Ber. für $(C_{12}H_{10})_3C . Cl + 4SO_2$:	Gefunden:
SO_2 33,6%.	29,4%.

(Zur Analyse wurde die abgewogene Substanz mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, die Lösung filtriert und nach der Oxydation mit Bromwasser die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt. Der zu geringe Gehalt an Schwefeldioxyd erklärt sich aus der Unbeständigkeit der Verbindung, die auch bei raschem Wägen schon merklich verwittert.)

Beim Aufbewahren im Exsiccator, rascher beim Erwärmen, dissoziiert diese Anlagerungsverbindung und es bleibt nur noch schwach hellviolettrot gefärbtes Karbinolchlorid zurück.

Während nun gemäfs Werners Theorie im Triphenylchlormethan die vierte Valenz des Zentralkohlenstoffatoms, welche das Chloratom bindet, weniger geschwächt ist als diejenige im Tribiphenylchlormethan wird das Chloratom seinerseits in ersterer Verbindung stärker am Kohlenstoff gebunden sein, weniger freie Affinität besitzen und nicht so befähigt sein, Molekülverbindungen zu bilden. In den Doppelsalzen der beiden Chloride mit Zinntetrachlorid oder anderen Halogenmetallen tritt der Unterschied nicht

hervor, wohl aber, wie oben gezeigt wurde, bei den Anlagerungsprodukten des Schwefeldioxydes.

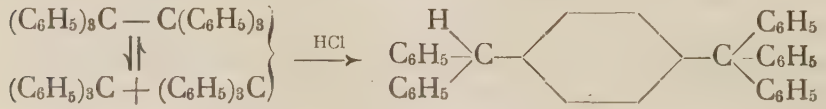
Das freie Tribiphenylmethyl geht mit derselben rotvioletten Farbe, wie das ihm entsprechende Karbinolchlorid in Schwefeldioxyd in Lösung und diese Lösung besitzt ebenfalls elektrische Leitfähigkeit. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt auch hier eine Verbindung zurück, die in ihrem Aussehen vollständig derjenigen aus dem Chlorid erhaltenen gleicht. Jedoch ist sie noch weniger stabil wie diese, aufserdem gegen den Sauerstoff der Luft sehr empfindlich und konnte aus diesen Gründen nicht analysiert werden.

Für die Leitfähigkeit des Triphenylchlormethans wurde seither die Erklärung gegeben, es dissoziiere in flüssiger schwefliger Säure in Chlor- und Triphenylmethyl-Ionen, und die Leitfähigkeit des Triphenylmethyls selbst sollte nach Gomberg auf einen Zerfall des bimolekularen Körpers in zwei verschieden geladene Triphenylmethylionen zurückzuführen sein. Die oben mitgeteilten Beobachtungen machen aber die Annahme, dafs das Schwefeldioxyd nur als Lösungsmittel wirkt, unwahrscheinlich und legen die Vermutung nahe, dafs sowohl das Triphenylchlormethan, als auch das Triphenylmethyl in ihren Schwefeldioxydlösungen als gefärbte Komplexionen vorhanden sind.

Den Vorgang bei der Elektrolyse der Triphenylhalogenmethane haben Schlenk und Herzenstein[28]) aufgeklärt: Sie erhielten bei der Elektrolyse von Triphenylbrommethan in Schwefeldioxyd eine Kathodenflüssigkeit, die reich an Triphenylmethyl war, während an der Anode sich Triphenylmethylperbromid gebildet hatte.

Die Umlagerung des Triphenylmethyls zum gesättigten Kohlenwasserstoff Tschitschibabins.

Wie schon oben mitgeteilt wurde, erfährt das Triphenylmethyl unter dem Einflufs von Spuren Chlorwasserstoffs eine der Semidinumlagerung analoge konstitutionelle Veränderung, die in fast quantitativer Ausbeute zum Pentaphenylparaxylol führt:



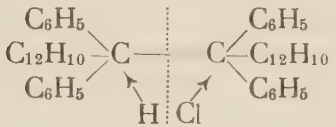
28) Ann. d. Chemie 372, 11 (1910).

(Das Reaktionsschema soll zum Ausdruck bringen, dafs der gesättigte Kohlenwasserstoff sowohl aus dem Hexaphenyläthan als auch aus dem freien Triphenylmethyl entstanden sein könne. Eine Entscheidung hierüber ist zurzeit nicht möglich.)

Völlig verschieden verhält sich das Biphenyldiphenylmethyl. Eine Lösung desselben mit einer geringen Menge benzolischer Salzsäure versetzt, blieb im zugeschmolzenen Rohr monatelang scheinbar unverändert, sie hatte dann immer noch die gleiche Farbe und es zeigte sich, dafs sie noch reichlich Biphenyldiphenylmethyl enthielt. Die hinzugefügte Salzsäure war jedoch aufgebraucht. Die Vermutung lag nahe, die Salzsäure könnte im Sinne folgender Gleichung in Reaktion getreten sein:

$$2(C_6H_5)_2(C_{12}H_{10})C + HCl = (C_6H_5)_2(C_{12}H_{10})C.Cl + (C_6H_5)_2(C_{12}H_{10})C.H$$

oder:



Dies bestätigte sich. Als dem gelösten Kohlenwasserstoff die zur vollständigen Bildung des Chlorids und des Methans erforderliche Menge Salzsäure zugefügt war, trat nach Ablauf einiger Stunden vollständige Entfärbung ein und das Reaktionsgemisch bestand lediglich aus Monobiphenyldiphenyl-Methan und -Chlormethan.

Dies merkwürdige Ergebnis, das als einziges einen prinzipiellen Unterschied zwischen dem Triphenylmethyl und seinem phenylsubstituierten Analogon zu offenbaren schien, gab Veranlassung, die Reaktion des Triphenylmethyls selbst in bezug auf die Bildung von Triphenylmethan und -chlormethan zu prüfen. In der Tat konnte ich nachweisen, dafs neben dem der Hauptsache nach entstehenden Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff nicht unbeträchtliche Mengen der genannten Spaltungsprodukte sich bildeten. Aus dem Reaktionsgemisch wurden bis zu 6% Triphenylmethan isoliert.

Da es nicht gelungen ist, den Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff durch Kondensation von Triphenyl-methan und -chlormethan weder unter dem Einfluſs von Salzsäure, noch mit Zuhilfe-

nahme anderer Kondensationsmittel zu erhalten, kann nicht angenommen werden, daſs dieser Kohlenwasserstoff aus den primär gebildeten Reaktionsprodukten: Triphenyl-methan und -chlormethan entsteht, wie Tschitschibabin es für wahrscheinlich hält.

An eine Spekulation v. Baeyers anlehnend, will ich versuchen, der Reaktion eine andere Deutung zu geben. v. Baeyer hat gefunden, daſs verschiedene Phenole das Triphenylchlormethan mit einer intensiv braun-gelben Farbe lösen, ehe sie sich mit diesem unter Chlorwasserstoffentwicklung zu Oxytetraphenylmethanderivaten kondensieren. Die Chlorwasserstoffentwicklung tritt momentan ein beim Zusammenbringen der beiden Körper und wird in der Wärme lebhafter. Bei stärkerem Erwärmen verschwindet die Farbe fast ganz, kehrt jedoch beim Abkühlen mit ihrer anfänglichen Intensität zurück. Gewisse Phenole, darunter das Guajakol, zeigen ein abweichendes Verhalten. Guajakol löst das Chlorid farblos und bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Kondensation statt, wohl aber in der Hitze. Nun läſst sich aber die Reaktion ebenfalls bei mäſsiger Temperatur vollführen, wenn der farblosen Lösung ein Tropfen Zinnchlorid zugegeben wird: Die Lösung färbt sich braun und die Bildung des Oxymetoxytetraphenylmethans ist in einigen Tagen vollständig. v. Bayer kommt daher zu dem Schluſs, daſs die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms in einem innigen Zusammenhang steht mit dem gefärbten Zustand des Triphenylmethylkomplexes[29]).

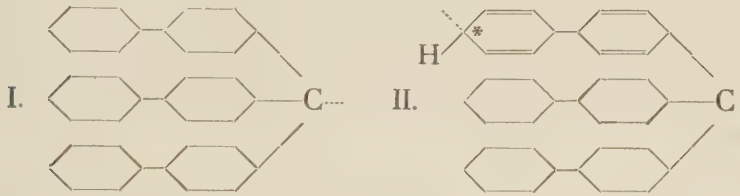
Überträgt man diese Anschauung auf den Vorgang bei der Kondensation des Triphenylmethyls unter dem Einfluſs der Salzsäure, so kann man annehmen, daſs das aus dem gefärbten Triphenylmethyl sich bildende Chlorid im ersten Stadium des Entstehens wie die Muttersubstanz im gefärbten-reaktionsfähigen Zustand ist, ehe es in das farblose Triphenylchlormethan übergeht, das nun nicht mehr imstande ist, mit dem gleichzeitig entstandenen Triphenylmethan zu reagieren. In einem Lösungsmittel wie Benzol ist diese reaktionsfähige, gefärbte Form des Triphenylmethylchlorids unbeständig und geht rasch in das Triphenylmethylchlorid über, wenn sie nicht, wie bei der oben genannten Kondensation sofort in Reaktion mit dem Triphenylmethan tritt.

---

29) Ann. d. Chemie 42, 2630 (1909).

Konstitution der Triarylmethyle.

Das Tribiphenylmethyl existiert in Lösung nur in einer Modifikation und diese ist vollständig monomolekular. Ihre Konstitution mufs durch eine der beiden Formeln:

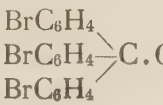


ausgedrückt werden.

Beide Formelbilder machen die Annahme eines Kohlenstoffatoms, das nur drei normale Valenzen betätigt, notwendig. Es ist nun zunächst die Frage zu entscheiden, ob eine Ionenladung an Stelle der vierten Valenz getreten ist. In diesem Fall müfste das vollständig gespaltene Tribiphenylmethyl in allen Lösungsmitteln den elektrischen Strom leiten. Nun zeigen aber, wie ich feststellen konnte, seine Lösungen in Solventien wie Benzol bei keinerlei Konzentration die geringste Leitfähigkeit. Es liegt somit **ein Fall von dreiwertigem Kohlenstoff** vor.

Unter den beiden aufgestellten Formeln I und II ist nun die Wahl zu treffen. In Formel I ist das Zentralkohlenstoffatom dreiwertig, in Formel II das mit * bezeichnete. Die Reaktionen der Triarylmethyle selbst sind ohne weiteres unter Zugrundelegung der Formel I verständlich. Was das Verhalten der gefärbten Triarylkarbinolsalze betrifft, so ist für diese keineswegs der Beweis einer chinoiden Konstitution erbracht worden, die ihrerseits die chinoide Formel II wahrscheinlich machen könnte. Gomberg glaubt in seinen letzten Arbeiten diesen Beweis geliefert zu haben. Auf das einwandfreieste seiner Ergebnisse[30]) will ich zu sprechen kommen:

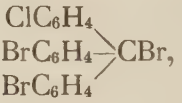
Das Tribromtriphenylmethylchlorid:



I.

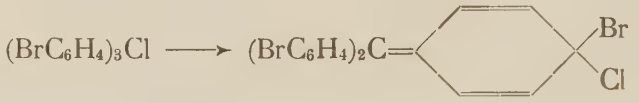
30) Ber. 42, 406 (1909).

lagert sich in flüssiger schwefliger Säure um in ein Karbinolbromid der Formel:



II.

welches beim Verdunsten des Schwefeldioxyds zurückbleibt. Nach Gomberg ist für diese Tatsache keine andere Erklärung zulässig, als die Annahme einer chinoiden Konfiguration des Karbinolchlorids I in Schwefeldioxyd:

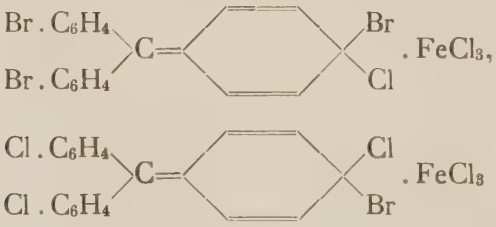


Beim Verdampfen des Lösungsmittels wandere dann an Stelle des Chlors das Brom zum Zentralkohlenstoffatom.

v. Baeyer hat aber bewiesen[31]), dafs den Eisenchloriddoppelsalzen der Triparahalogenderivate des Triphenylmethylchlorids:

$$(Hal.C_6H_4)_3C.Cl.FeCl_3$$

keine chinoide Konstitution zukommt: Die beiden Doppelsalze des Tribromtriphenylmethylchlorids und des Trichlortriphenylmethylbromids müfsten, falls sie chinoid konstituiert wären:



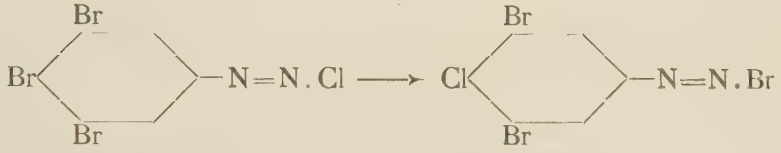
bei der Hydrolyse, die zu den Karbinolen führt, beide die gleiche Menge hydrolysierbares Chlor und Brom aufweisen, denn der chinoide Teil der Salze ist ja bei beiden identisch. Es zeigte sich aber, dafs die Hydrolyse im einen Fall nur das Chlor, im anderen Fall nur das Brom eliminierte. Die Beobachtung Gombergs darf daher

31) Ber. 40, 3083 (1907).

auch nicht durch die Annahme einer chinoiden Umlagerung erklärt werden. Sein Versuch zeigt einzig und allein, dafs die Parahalogenatome in dem von ihm untersuchten Körper durch den Einfluſs des Schwefeldioxydes sehr labil werden, dafs also der Einfluſs des Zentralkohlenstoffatoms als Parasubstituent zu den Halogenatomen auf diese einen ähnlichen Einfluſs hat, wie z. B. die Diazogruppe im Tribromdiazoniumchlorid[32]):

$$Br_3C_6H_2 . N{=}N . Cl,$$

bei welchem in wäfsriger Lösung die Umlagerung eintritt, zu der das Karbinolchlorid im flüssigen Schwefeldioxyd befähigt ist:



Die Beweglichkeit eines, am Benzolring befindlichen Halogenatoms erweist nicht die chinoide Konfiguration des Ringes; im Pikrylchlorid zeigt das Chloratom auch eine ganz ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit, und hier kann die Ursache derselben nur in der Beeinflussung durch die drei Nitrogruppen erblickt werden.

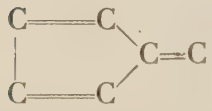
Gegen die chinoide Konstitution der Triarylcarbinolsalze im gefärbten Zustand indessen sprechen sowohl das „Potenzengesetz" als auch der zuletzt angeführte Versuch v. Baeyers.

Nun seien hier noch einige Beobachtungen mitgeteilt, die es sehr unwahrscheinlich machen, dafs ein einzelner chinoider Ring in den gefärbten Derivaten des Triphenylmethyls und seiner Analoga der Träger der Farbe ist:

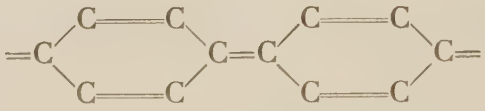
Als sich gezeigt hatte, dafs das Tribiphenylkarbinol in Eisessig-Schwefelsäure sich mit prachtvoll rot-violetter Farbe löst, war es interessant zu erfahren, wie mit der Zahl der, in je einer Parastelle des Triphenylkarbinols eingeführten Phenylgruppen die Farbe der einzelnen Karbinolsulfate sich abstufen würde. Wenn diese Karbinolsulfate chinoid konstituiert wären, müfste in der Reihe von Triphenylkarbinol bis zum Tribiphenylkarbinol ein Übergang der chinoiden Konfiguration eines Phenylkernes in eine solche des Bi-

32) Hantsch, Ber. 30, 2334 (1897).

phenyls stattfinden. Von den beiden Gliedern, zwischen denen der Konstitutionswechsel vor sich geht, ist das eine ein Derivat des Chinons, das andere ein solches des Diphenochinons. Notwendigerweise müfste dann die Farbenskala der vier Karbinolsulfate diesen Übergang offenbaren, denn durchweg zeigen die Diphenochinone sich erheblich intensiver gefärbt, wie die entsprechenden Chinone, enthalten sie doch in zweimaliger Anordnung das System gekreuzter Doppelbindungen, das nach Thiele[33]) die Färbung der Fulvene hervorruft:



(Skelett der Fulvene)



(Skelett des Diphenochinons)

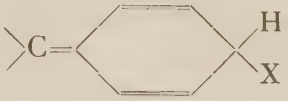
Während beispielsweise das Chinondichlordiimid keine Farbe besitzt, ist doch das Diphenochinondichlordiimid tief dunkelrot[34]).

Nun sind aber die Lösungen der vier Karbinolsulfate in folgenden Abstufungen gefärbt:

Triphenyl-Karbinol: gelb,
Monobiphenyldiphenyl-Karbinol: gelb-rot,
Dibiphenylmonophenyl-Karbinol: rein rot,
Tribiphenyl-Karbinol: rot-violett,

Lösungen von gleicher Farbintensität zeigen deutlich die gleichmäfsigen Übergänge.

Diese Erscheinungen sprechen sehr gegen eine chinoide Konstitution dieser gefärbten Karbinolsalze. Wenn diese Körper chinoid gebaut wären, müfste in ihrer Reihe ein Übergang der chinoiden Phenylgruppe:



33) Ber. 33, 666, 37, 1463.
34) Ann. 363, 313 (1908).

zur chinoiden Biphenylgruppe:

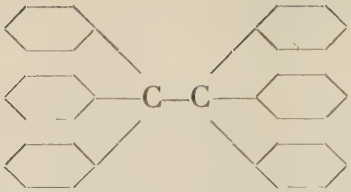
stattfinden und dieser Umstand müfste einen starken Umschwung der Farbe verursachen.

Mit dem Vorrücken der Farbe von gelb zu rot-violett geht Hand in Hand eine gleichmäfsige Abnahme der Gesamtlichtdurchlässigkeit äquimolekularer Lösungen. Zum Vergleich des Charakters der Färbungen mufsten die Lösungen in gleicher Farbintensität hergestellt werden, um dies zu erreichen, waren Verdünnungen nötig, die sich in der Weise abstuften, dafs die molekularen Konzentrationen der vier Karbinolsulfatlösungen sich verhielten wie $1 : {}^1/_2 : {}^1/_4 : {}^1/_8$, d. h. es mufste das Tribiphenylkarbinolsulfat in der achtfachen Menge Eisessig-Schwefelsäure gelöst werden wie das Triphenylkarbinolsulfat.

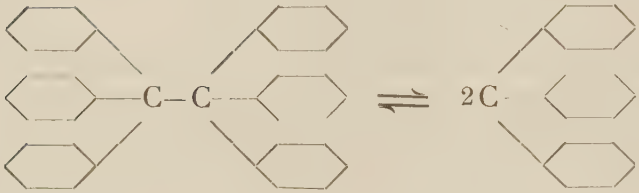
Es zeigen sich hier ähnliche Gesetzmäfsigkeiten, wie sie v. Baeyer in seinem Potenzengesetz niedergelegt hat. Ist auch das wohl ebenso gesetzmäfsige Ansteigen der Farbintensität bei den obigen phenyl-substituierten Karbinolsalzen nicht wie bei v. Baeyers Vorgang der exakten Messung zugänglich, so weisen doch die gemachten Beobachtungen in anschaulicher Weise auf einen Zusammenhang hin, der zwischen der dem Zentralkohlenstoffatom induzierten Basizität und dem farbgebenden Charakter des Triarylmethyl-Komplexes besteht.

Nach alledem mufs der für das gelöste, vollständig dissoziierte Tribiphenylmethyl aufgestellten benzoiden Formel I bei weitem die gröfsere Wahrscheinlichkeit zugesprochen werden. Im festen Zustand ist der Körper zweifelsohne als Hexa-Biphenyl-Äthan anzusprechen.

Da die in diesen Untersuchungen studierten Homologen des „Triphenylmethyls“ sich durchaus als vollkommene Analoga desselben erwiesen haben, können die nun gewonnenen Erkenntnisse auf dieses übertragen werden und es darf angenommen werden, dafs dieser Körper im festen Zustand das wahre Hexaphenyläthan darstellt und dafs seine Lösungen in prozentual überwiegender Menge nicht dissoziiertes Hexaphenyläthan neben in geringer Menge vorhandenen freien Triphenylmethyl-Radikalen enthält:



(Fest)



(In Lösung)

Das dynamische Gleichgewicht zwischen nicht dissoziiertem und dissoziiertem Hexaphenyläthan verschiebt sich beim Erwärmen zugunsten der monomolekularen Form; alle Lösungen der Triarylmethyle (mit Ausnahme des schon bei tiefer Temperatur vollständig gespaltenen Tribiphenylmethyls) nehmen in der Wärme an Farbintensität zu, beim Abkühlen wird die Farbe wieder heller.

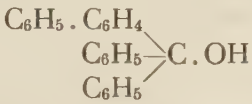
Was nun die Farbe der Lösungen dieser Kohlenwasserstoffe betrifft, so ist die chinoide Formel keineswegs ein geeigneter Ausdruck dafür, da die ähnlich gebauten Chinole:

farblose Substanzen sind. Vielmehr kann im Sinne einer Interpretation v. Baeyers[35]) angenommen werden, dafs der im Triphenylmethylradikal vorhandene Restbetrag der vierten Valenz des Zentralkohlenstoffatoms sich mit den zentrischen Valenzen sämtlicher drei Benzolkerne vereinigt, deren Symmetrie stört und dafs diese Störung der Symmetrie Farbe hervorruft.

35) Ann. d. Chemie 42. 2630 (1909).

IV. Präparatives und Analytisches.

Monobiphenyldiphenylkarbinol,



Diese Verbindung wurde nach zwei Methoden dargestellt:

1. aus Benzophenon und p-Jodbiphenyl nach Grignard,
2. aus Biphenyl-p-karbonsäuremethylester und Brombenzol nach Grignard.

1. In die warme Lösung von 35 g p-Jodbiphenyl (Darstellung S. 44) in 250 ccm sorgfältig getrocknetem Äther werden unter Ausschluſs von Feuchtigkeit langsam 5 g aktiviertes Magnesium eingetragen. (Das Magnesium wurde nach der Methode v. Baeyers[36]) aktiviert. Unaktiviertes oder auf eine andere Weise als nach dieser Methode aktiviertes Magnesium reagiert mit Jodbiphenyl nicht.) Dann erhält man die Flüssigkeit etwa eine Stunde lang am Rückfluſskühler im Kochen und trägt hierauf 20 g trockenes Benzophenon in mehreren Portionen ein. Nach weiterem einstündigen Erhitzen auf dem Wasserbade destilliert man den Äther ab. Den Rückstand zersetzt man mit Wasser und bringt das Magnesium durch Ansäuern mit Essigsäure in Lösung. Man nimmt dann das Karbinol in Benzol, in dem es sehr leicht löslich ist, auf, trennt die benzolische Lösung von der wäfsrigen Flüssigkeit, trocknet sie und verdampft dann

36) Ber. 38, 2759 (1905).

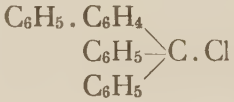
das Benzol, Durch wiederholtes Umkristallisieren des Rückstandes aus Gasolin oder wasserhaltigem Eisessig erhält man das reine Karbinol.

Die Ausbeute hängt von der Qualität des aktivierten Magnesiums ab.

2. Man stellt durch Eintragen von 2 g Magnesium in die Lösung von 11 g Brombenzol in 100 ccm trockenem Äther die Magnesiumverbindung dar und fügt dazu 7 g Biphenyl-p-karbonsäuremethylester (Darstellung S. 45). Im übrigen ist die Methode ganz analog der eben beschriebenen. Ausbeute nahezu theoretisch.

Das Karbinol ist sehr leicht löslich in kaltem Benzol, leicht löslich in heifsem Eisessig, weniger leicht in heifsem Ligroïn. Aus seinen Lösungen in Ligroïn oder wäfsrigem Eisessig kristallisiert es gewöhnlich in Nadeln, manchmal (bei langsamer Kristallisation) in Platten. Es schmilzt bei 136°. Die Lösung des Karbinols in Eisessig wird auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure intensiv gelbrot.

Diphenylmonobiphenylchlormethan,



Die Lösung von 10 g Karbinol in 100 g Azetylchlorid wird eine Stunde lang gekocht. Nach dem Abdestillieren des Azetylchlorids hinterbleibt die Verbindung in gut ausgebildeten quadratischen Tafeln und Würfeln, die nach sorgfältigem Waschen mit Gasolin vollkommen rein sind. Schmelzp. 147,5°.

0,9616 g enthielten 0,09585 g Cl.

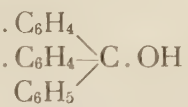
Ber. für $C_{25}H_{19}Cl$:	Gefunden:
Cl 10,01.	9,97.

(Die Analyse dieser Verbindung, wie auch der anderen Chloride wurde in der Weise vorgenommen, dafs das Chlorid in acetonischer Lösung mit Natriumalkoholat zersetzt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, salpetersauer gemacht, filtriert und nach der Volhardschen Methode titriert wurde.)

Das Diphenylmonobiphenylmethylchlorid kann auch direkt mit sehr guter Ausbeute nach folgender Vorschrift dargestellt werden:

In einem Kolben, der mit einem Vorstofs nach Anschütz[37]) und einem Rückflufskühler versehen ist, bringt man die Lösung von 40 g Biphenyl in 100 ccm Schwefelkohlenstoff und fügt dazu portionsweise im Lauf von zehn Minuten 26 g feingepulvertes, trockenes Aluminiumchlorid. Dann erwärmt man auf dem Dampfbade zum Sieden und läfst durch einen Tropftrichter im Laufe einer Viertelstunde eine Lösung von 40 g Benzophenonchlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff zutropfen. Nachdem man noch weitere zehn Minuten erhitzt hat, nimmt man den Kolben vom Dampfbad und gieſst den Schwefelkohlenstoff, der das unverbrauchte Biphenyl gelöst enthält, von dem in Klumpen ausgeschiedenen Aluminiumdoppelsalz des Diphenylmonobiphenylmethylchlorids ab. Durch Schütteln mit zerstofsenem Eis und mit 150 ccm Benzol wird der Rückstand zersetzt, wobei das Benzol das Karbinolchlorid aufnimmt. Die benzolische Lösung wird getrocknet und mit 200 ccm Ligroïn versetzt; sie scheidet dann beim Reiben mit dem Glasstab das Diphenylmonobiphenylmethylchlorid kristallisiert und rein aus. Ausbeute: 45 bis 60 g. Diese Darstellungsmethode ist ihrer Einfachheit halber sehr zu empfehlen.

Phenyldibiphenylkarbinol,



Zur Lösung von 40 g Brombenzol in 60 ccm Äther fügt man langsam 6 g aktiviertes Magnesium. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man den Äther ab und gibt 80 g Xylol und allmählich 40 g Diphenylbenzophenon[38]) hinzu. Man erhitzt dann etwa zwei Stunden lang im Ölbad am Rückflufskühler und dampft schliefslich das Xylol im Vakuum ab. Die weitere Behandlung entspricht der für das Diphenylmonobiphenylkarbinol gegebenen Vorschrift. Ausbeute: 35 g.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther. Aus der benzolischen Lösung kristallisiert sie auf Zusatz von Gasolin in Nadeln aus. Schmelzp. 151°. Die Lösung des Karbinols in

37) Ann. d. Chemie 235, 154 (1886).
38) Ann. Chim. Phys. [6] 15, 258 (1888).

Eisessig wird auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure intensiv fuchsinrot.

I. 0,1100 g gaben 0,3640 g CO_2 und 0,0600 g H_2O.
II. 0,1006 g gaben 0,3327 g CO_2 und 0,0515 g H_2O.

Ber. für $C_{31}H_{24}O$:	Gef. I.:	II.:
C 90,29	90,25	90,19.
H 5,83	6,06	5,68.

Phenyldibiphenylmethylchlorid,

$$C_6H_5CCl{=}(C_6H_4 . C_6H_5)_2.$$

Wird beim Kochen des Karbinols mit Azetylchlorid erhalten. Leicht löslich in hochsiedendem Ligroïn, fällt nach dem Erkalten auf Zusatz von Äther rein aus. Schmelzp. 131,5°.

0,1884 g enthielten 0,01509 g Cl.

Ber. für $C_{31}H_{23}Cl$:	Gef.:
Cl 8,25.	8,01.

Tribiphenylkarbinol,

$$HO . C{-}(C_6H_4 . C_6H_5)_3.$$

Dieses Karbinol wurde dargestellt:

1. aus Biphenylkarbonsäuremethylester und Jodbiphenyl nach Grignard;
2. aus 4,4'-Diphenylbenzophenon und Jodbiphenyl nach Grignard;
3. aus Tetrachlorkohlenstoff (Tetrabromkohlenstoff) und Biphenyl nach Friedl und Crafts.

1. Man löst 11,2 g p-Jodbiphenyl in 40 ccm absolutem Äther und 30 g Anisol und trägt solange gut aktiviertes Magnesium in diese Lösung ein, als noch sichtbare Reaktion eintritt (Dauer dieser Operation zirka zwei Stunden). Dann wird noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad am Rückflufskühler gekocht und vom unangegriffenen Magnesium abgegossen. Man fügt dann zur Flüssigkeit die Lösung von 2 g Biphenylkarbonsäuremethylester in 10 g absolutem Äther hinzu, destilliert den Äther ab und erhitzt die zurückbleibende Anisollösung noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Hierauf

wird die Magnesiumverbindung durch Zusatz von Wasser zersetzt, das Anisol mit Wasserdampf abgetrieben und die zurückbleibende Flüssigkeit essigsauer gemacht. Man löst das Karbinol durch Zusatz von genügend Benzol, trennt vom Wasser, trocknet die benzolische Lösung und dampft sie ein. Der Rückstand liefert nach mehrmaligem Umkristallisieren reines Karbinol. Die Ausbeute hängt auch hier nur von der Qualität des aktivierten Magnesiums ab.

2. Man bringt in der unter 1. geschilderten Weise Jodbiphenyl mit Äther und Magnesium in Reaktion und fügt dazu fein gepulvertes p,p'-Diphenylbenzophenon. Im übrigen wird genau verfahren wie nach 1.

3. Da die für die Methoden 1. und 2. notwendigen Ausgangsmaterialien ziemlich umständlich darzustellen sind und die erhaltenen Ausbeuten sehr oft zu wünschen übrig liefsen, wurden die verschiedensten Versuche gemacht, das Karbinol nach der bequemen Methode von Friedl und Crafts zu erhalten. Obwohl ich die Arbeitsmethode nach jeder Richtung hin variierte, so auch statt des Aluminiumchlorids das Aluminiumbromid, statt des Tetrachlorkohlenstoffs den reaktionsfähigeren Tetrabromkohlenstoff verwendete, gelang es mir nicht, eine verlässige Darstellungsmethode auf diesem Weg zu finden.

Das Tribiphenylkarbinol kristallisiert aus heifsem Eisessig in schönen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 207—208°. Es ist leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Äther. Die Lösung in Eisessig-Schwefelsäure ist intensiv blaustichigrot.

0,1201 g gaben 0,4002 g CO_2 und 0,0624 g H_2O.

Ber. für $C_{37}H_{28}O$:	Gef.:
C 90,98	90,88.
H 5,76	5,78.

Tribiphenylchlormethan.

Man kocht 10 g Karbinol mit 100 g Azetylchlorid unter Zusatz von so viel Benzol, dafs eine glatte Lösung erfolgt, eine Stunde lang am Rückflufskühler, destilliert dann das Azetylchlorid und das Benzol ab, löst den Rückstand in wenig Benzol und fällt das Chlorid unter Zusatz von Äther aus. Weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 195°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Äther und Ligroin.

0,4122 g enthielten 0,2906 g Cl.

Ber. für $C_{37}H_{27}Cl$:	Gef.:
Cl 7,01	7,05.

p-Amidobiphenyl.

Zur Darstellung von Amidobiphenyl erwies sich folgende Methode als zweckmäfsig: Man löst 240 g Zinnchlorür in 240 ccm konzentrierter Salzsäure und trägt in diese Lösung eine heifse Lösung von 37 g p-Nitrobiphenyl in 350 ccm absolutem Alkohol langsam ein. Die Reaktion setzt bald ziemlich lebhaft ein; wenn sie vorüber ist, erhitzt man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und läfst dann erkalten. Das ausgeschiedene Zinndoppelsalz wird nach dem Absaugen der Flüssigkeit mit Wasser aufgeschlämmt und mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Die Base wird dann ausgeäthert und zur Reinigung im Vakuum destilliert. Siedepunkt 191° bei 15 mm Druck. Ausbeute 87 g aus 120 g Nitroverbindung.

p-Jodbiphenyl.

Man diazotiert die Suspension von 60 g Amidobiphenylchlorhydrat in verdünnter Salzsäure und gieſst die erhaltene Lösung in eine konzentrierte Lösung von 100 g Jodkalium, läfst das Gemisch mehrere Stunden stehen und erhitzt schliefslich etwa 20 Minuten auf dem Wasserbad; dabei nimmt die anfangs dunkelbraune voluminöse Masse eine gelbe Farbe an. Man saugt das Reaktionsprodukt ab, wäscht es mit Bisulfit, verdünnter Natronlauge und zuletzt mit Wasser aus und kristallisiert es schliefslich aus Eisessig um. Zur vollständigen Reinigung destilliert man das Produkt im Vakuum. Ausbeute 65 g Jodbiphenyl. Schmelzpunkt 112°, Siedepunkt 222° bei 40 mm Druck oder 198° bei 11 mm Druck.

0,4131 g gaben 0,3477 g AgJ.

Ber. für $C_{12}H_9J$:	Gef.:
J 45,34	45,49.

Biphenyl-p-karbonsäure.

10 g des nach Rassow[39]) dargestellten Nitrils werden mit einem Gemisch von 200 g 50prozentiger Schwefelsäure und 150 g

39) Ann. d. Chem. 282, 142 (1894).

Eisessig vier bis fünf Stunden lang am Rückflufskühler gekocht. Das obenauf schwimmende Öl verschwindet allmählich und es scheiden sich lange prismatische Kristalle der Säure aus. Man verdünnt dann mit Wasser, solange noch eine Ausscheidung erfolgt und läfst erkalten. Zur Reinigung wird in heifser verdünnter Sodalösung aufgenommen, mit Salzsäure gefällt und schliefslich aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute 7—8 g. Schmelzpunkt 222°.

Biphenylkarbonsäuremethylester.

10 g der Karbonsäure werden in 150 ccm Methylalkohol in der Wärme gelöst. In die warme Lösung leitet man Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein, erwärmt darauf eine Viertelstunde auf dem Wasserbade, sättigt wieder mit Chlorwasserstoff und erwärmt neuerdings eine Viertelstunde. Beim Erkalten kristallisiert der Ester in fast theoretischer Ausbeute aus. Schmelzpunkt 117,5°.

0,2101 g gaben 0,6094 g CO_2 und 0,1089 g H_2O.

Ber. für $C_{14}H_{12}O_2$:	Gef.:
C 79,25	79,14.
H 5,66	5,76.

Diphenylmonobiphenylmethan.

$(C_6H_5)_2{=}CH\,.\,C_6H_4\,.\,C_6H_5$.

Die Lösung von Diphenylmonobiphenylkarbinol in Eisessig wird mit Zinkstaub gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit mit konzentrierter Schwefelsäure sich nicht mehr (oder nur noch schwach) orangerot färbt. Dann wird abfiltriert und das Filtrat mit der doppelten Menge Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Rohprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, schwerer in kaltem Alkohol. Aus wenig heifsem Alkohol scheidet sie sich in schönen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 112—113° aus.

0,0700 g gaben 0,2402 g CO_2 und 0,0412 g H_2O.

Ber. für $C_{25}H_{20}$:	Gef.:
C 93,71	93,58.
H 6,29	6,54.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,8008 g gaben in 26,319 g Benzol eine Gefrierpunktsdepression von 0,510°.

Ber. für $C_{25}H_{20}$:	Gef.:
Mol.-Gew. 320	298.

Phenyldibiphenylmethan,

$$C_6H_5—CH=(C_6H_4 . C_6H_5)_2.$$

Aus dem Karbinol wie oben. Das Rohprodukt wird aus wenig Benzol umkristallisiert. Rautenförmige Blättchen (aus Benzol); feine, sehr spitze Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt der aus Benzol erhaltenen Kristalle: 161°, dieselben enthalten 1 Mol. Kristallbenzol.

0,3761 g verloren beim Trocknen im Vakuum bei 100° 0,0647 g an Gewicht, gleich 17,20%; berechnet für

$$C_6H_5—CH=(C_6H_4 . C_6H_5)_2 + C_6H_6 : 16,45\%.$$

0,1156 g gaben 0,3974 g CO_2 und 0,0653 g H_2O.

Ber. für $C_{31}H_{24}$:	Gef.:
C 93,96	93,76.
H 6,06	6,30.

Diphenylmonobiphenylmethylperoxyd,

Entsteht bei der Einwirkung von Luft auf die Lösungen des Diphenylmonobiphenylmethyls. Kann aus heifsem Benzol oder Toluol (rasch) ohne Zersetzung umkristallisiert werden. Schmelzpunkt 180°. Schwer löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,1106 g gaben 0,3623 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.

Ber. für $C_{50}H_{38}O_2$:	Gef.:
C 89,54	89,34.
H 5,68	5,85.

Tribiphenylmethylperoxyd,

$(C_6H_5 . C_6H_4)_3C . O . O . C(C_6H_5 . C_6H_4)_3$.

Durch Einwirkung von Luft auf die Lösungen des Tribiphenylmethyls. Schmelzpunkt 198° (aus Benzol). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,1212 g gaben 0,4040 g CO_2 und 0,0628 g H_2O.

Ber. für $C_{74}H_{54}O_2$:	Gef.:
C 91,17	90,91.
H 5,54	5,76.

Triphenylmethyl.

Kupferbronze (Naturkupfer C), die sich bei der Darstellung von Tribiphenylmethyl so ausgezeichnet bewährte, erwies sich auch als vortreffliches Mittel zur Darstellung von Triphenylmethyl. Vor dem Magnesium, das von Schmidlin empfohlen wurde, besitzt es vor allem den Vorzug, dafs es erlaubt, statt in einer Wasserstoffatmosphäre in einer solchen von Kohlendioxyd zu arbeiten, welch letzteres den vollkommenen Ausschlufs von Luft viel besser und leichter ermöglicht, als der Wasserstoff mit seinem starken Auftrieb.

Zur Darstellung des Triphenylmethyls verfährt man wie bei der Darstellung des Tribiphenylmethyls. Man kocht eine Lösung von 30 g Triphenylchlormethan in 150 ccm trockenem, thiophenfreiem Benzol mit 60 g Kupferbronze eine halbe Stunde lang, filtriert, engt die Lösung ein und versetzt sie mit 70 ccm Essigester. Die bekannte Anlagerungsverbindung von Triphenylmethyl und Essigester scheidet sich in schönen, grofsen Kristallen aus.

Lebenslauf.

Am 30. Mai 1883 wurde ich als Sohn des Fabrikbesitzers Philipp Weickel zu Weinsheim bei Worms geboren. Ich besuchte Ostern 1893 bis 1903 die Oberrealschule zu Worms, die ich März 1903 absolvierte. Sommersemester 1903 bis Wintersemester 1904—05 studierte ich an der Universität Heidelberg Mathematik, darauf in Genf bis Wintersemester 1905—06 Chemie. Dieses Studium setzte ich in Gießen bis Wintersemester 1906 und von da ab in München bis Ende des Wintersemesters 1909—10 fort.